



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 195 20 312 A 1**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 09 C 1/64**  
C 09 C 1/00  
C 09 D 17/00  
C 09 D 5/38  
C 09 D 5/38

21 Aktenzeichen: 195 20 312.7  
22 Anmeldetag: 2. 6. 95  
43 Offenlegungstag: 5. 12. 96

DE 195 20 312 A 1

71 Anmelder:  
Eckart-Werke Standard Bronzepulver-Werke Carl  
Eckart GmbH & Co, 90763 Fürth, DE

74 Vertreter:  
LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ & SEGETH, 90409  
Nürnberg

72 Erfinder:  
Reißen, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 91220  
Schnaittach, DE

56 Entgegenhaltungen:  
US 30 67 052  
JP 61-1 30 375 A In Patents Abtr. of Japan Sect. C,  
Vol. 10(1986), Nr. 321, C-382;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Oxidierte farbige Aluminiumpigmente, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

57 Die Erfindung betrifft oxidierte Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Pigmente mit einem Gehalt an metallischem Aluminium von nicht mehr als 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, wobei die Pigmente farbig, plättchenförmig, glänzend und nicht agglomariert sind, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Effektpigmente und als Basispigmente für die weitere Einfärbung mit organischen oder anorganischen Farbpigmenten.

DE 195 20 312 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 049/341

11/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft farbige oxidierte Aluminiumpigmente, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

- 5 Aluminiumpigmente werden in großem Umfang in Beschichtungen als Effektpigmente eingesetzt. Unter Effektpigmenten versteht man Pigmente, die eine gerichtete Reflexion an überwiegend flächig ausgebildeten, orientierten metallischen oder stark lichtbrechenden Partikeln aufweisen (DIN 5594). Sie sind stets plättchenförmig und haben verglichen mit Farbpigmenten sehr große Partikeldurchmesser. Ihre optischen Eigenschaften werden durch Reflexion und Interferenz bestimmt. Je nach Transparenz, Absorption, Dicke, Ein- oder Mehrschichtenaufbau zeigen die Effektpigmente metallischen Glanz, Perlglanz, Interferenz oder Interferenzreflexion. 10 Hauptanwendungsbereich sind Kosmetik und Automobilsektor, daneben Kunststoffefinfärbung, Anstrichmittel, Lederbeschichtungen, Druckindustrie und Keramikindustrie. (Für eine umfassende Darstellung des technischen Hintergrunds vgl. W.Ostertag, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1994, 9, 849.)

- Die am häufigsten verwendeten Aluminiumpigmente sind Aluminiumflakes oder Pigmente auf der Basis 15 plättchenförmiger Cu/Zn-Legierungen und beschichtete Glimmerplättchen, wobei Aluminiumpigmente typischen Metallglanz, beschichtete Glimmerplättchen dagegen typischen Perlglanz zeigen.

- In den vergangenen Jahren hat der Bedarf an farbigen Effektpigmenten stark zugenommen. Daher wurden z. B. oxidbelegte Kupfer- und Messingplättchen, mit Übergangsmetalloxiden beschichtete Substrate wie Moskovit, Phlogopit oder Glas, Guanin-Einkristalle (Fischsilber), BiOCl-Einkristalle, plättchenförmige Hämatit-Einkristalle, 20 plättchenförmige Phthalocyanine, mikronisiertes Titandioxid, polierter Aluminiumgrieß, Eisenoxid oder zerkleinerte dünne Mehrschichtenfilme mit Fabry-Perot-Struktur als Effektpigmente eingesetzt.

- Durch Einfärben von Aluminiumpigmenten können demgegenüber farbige Pigmente mit verbesserter Deckfähigkeit verglichen mit Perlglanzpigmenten sowie guten koloristischen Möglichkeiten hergestellt werden. Die Einfärbung erfolgt dabei entweder durch Fixieren von Farbpigmenten mittels Polymeren, durch Belegen mit 25 Oxiden unterschiedlicher Metalle nach verschiedensten Verfahren, durch Belegen mit einer farbpigmenthaltigen Oxidschicht oder durch Oxidation.

- Gemäß US-4,328,042 und EP-A-0 03 457 werden Aluminiumplättchen durch Abscheiden von Eisenoxid aus Eisenpentacarbonyl im technisch sehr aufwendigen Wirbelschichtverfahren eingefärbt. Hierbei entstehen goldfarbene Aluminiumpigmente.

- 30 Gemäß US-5,037,475 werden Farbpigmente auf der Metalloberfläche durch carboxylgruppenhaltige Polymere fixiert. Die erhaltenen Pigmente zeigen jedoch nur eine geringe Farbtintensität.

- Durch Fixierung von polymerbeschichteten Farbpigmenten auf der Metalloberfläche mittels elektrostatischer Kräfte werden Aluminiumpigmente gemäß WO 91/04293 (PCT/US90/05236) eingefärbt.

- Entsprechend EP-A-0 238 906 werden Metallpigmente durch kontrollierte Hydrolyse einer organischen Titanatesterbindung mit einer Titandioxidschicht belegt. Verschiedene Farbtöne lassen sich durch Variation der 35 Dicke der Oxidschicht erzielen. Hierfür müssen genau kontrollierte Reaktionsbedingungen eingehalten werden, wie pH und Zutropfgeschwindigkeit. Zur Erzielung von Farbeffekten ist zudem Kalzinierung erforderlich, die jedoch wegen des niedrigen Schmelzpunkts von Aluminium für Aluminiumpigmente nur schlecht durchführbar ist.

- 40 US-4,978,349 beschreibt die Herstellung Titandioxidbeschichteter Aluminiumpigmente durch technisch sehr aufwendige chemische Gasphasenbeschichtung (chemical vapor deposition, CVD).

- In US-4,158,074 wird die Herstellung farbiger Aluminiumpigmente durch Beschichten mit einem Film aus hydratisiertem Metalloxid offenbart. Der Film wird durch Behandeln feiner Aluminiumplättchen in alkalischer Lösung eines Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Zink- oder Kupfersalzes bei erhöhter Temperatur durch elektrochemische 45 Reaktion der Metallsalze erzeugt.

- US-5,261,955 offenbart einen Sol-Gel-Prozeß zur Herstellung farbiger Metallpigmente, wobei die Metallplättchen in einem Sol eines anorganischen Salzes dispergiert werden, nach Filtration in einer Lösung einer anorganischen Verbindung, z. B. Kobaltnitrat, in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden und schließlich durch Erhitzen eine Sol-Gel-Schicht auf den Plättchen gebildet wird.

- 50 Entsprechend DE 195 01 307.7 (Eckart-Werke) können Aluminiumpigmente in verschiedensten Farbtönen wie z. B. Blau, Rot, Violett und Gold nach einem apparativ einfachen Verfahren durch kontrollierte Hydrolyse von Metallsäureestern in Gegenwart von Farbpigmenten in einem organischen Lösungsmittel eingefärbt werden.

- JP-A-61-130375 offenbart ein goldfarbendes Aluminiumpigment, hergestellt durch Behandeln von Aluminiumpulver mit Dichromat, Natriumfluorid und oberflächenaktiven Mitteln in saurer Lösung, Trocknen und Behandeln mit einem Fettsäurederivat. Andere Farbtöne als Gold lassen sich mit diesem Verfahren nicht erzielen. 55 Zudem stellen die Toxizität der verwendeten Chemikalien und ihr hoher Preis einen gravierenden Nachteil des Verfahrens dar.

- US-3,067,052 beschreibt farbige Aluminiumpigmente, die durch Oxidation von Aluminiumpulver mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionsmittels hergestellt werden. Der Farbton dieser 60 Pigmente ist golden, gegebenenfalls je nach Reduktionsmittel auch mit grünlichem oder rötlichem Ton. Auch hier wirkt sich die Toxizität des Oxidationsmittels nachteilig aus.

- Die bekannten Verfahren zur Einfärbung von Aluminiumpigmenten sind alle aufwendig, teuer oder wegen der Toxizität der Reagenzien nachteilig. Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, farbige Aluminiumpigmente verschiedener Farbtöne mit gutem Glanz und hoher Farbtintensität zur Verfügung zu stellen, die auf sehr 65 einfache, technisch unaufwendige Weise durch Einsatz harmloser Reagenzien hergestellt werden können.

- Diese Aufgabe wird gelöst durch oxidierte Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Pigmente mit einem Gehalt an metallischem Aluminium von nicht mehr als 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, die sich dadurch auszeichnen, daß die Pigmente farbig, plättchenförmig, glänzend und nicht agglomeriert sind.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung der farbigen oxidierten Metallpigmente durch Oxidation plättchenförmiger Metallpigmente bei pH 7 bis 12 in einem Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren wassermischbaren Lösungsmitteln, wobei der Wasseranteil des Gemisches von 3 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gemisch beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Wassermenge bezogen auf das Metall 10 bis 120 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% beträgt.

Darüberhinaus betrifft die Erfindung die Verwendung der oxidierten farbigen Pigmente als Effektpigmente sowie ihre Verwendung als Basispigmente für die Beschichtung mit farbpigmenthaltigen Oxidschichten nach dem Verfahren gemäß DE 195 01 307.7.

Die Oxidation von Aluminiumpigmenten in wäßrigen Medien verläuft üblicherweise wegen der großen Oberfläche der Pigmente sehr stark exotherm nach der Gleichung



wobei die Pigmente unter Verlust der Pigmenteigenschaften vollständig oxidiert werden.

Erste Untersuchungen zur Einfärbung von Aluminiumpigmenten durch kontrollierte Oxidation in kochenden alkoholischen Dispersionen und über den Reaktionsmechanismus der Oxidation sind bereits in L.J. Virin, Zurnal prikladnoj chimii 32, Nr. 5, 1050 beschrieben. Die Oxidation wird nach Virin in Lösungsmittelgemischen mit 20 bis 35 Gew.-% Wasseranteil bezogen auf das Gemisch durchgeführt. Die Wassermenge bezogen auf Aluminium beträgt bei diesem Verfahren 400 bis 700 Gew.-%. Als Ausgangsmaterial wird ein sehr grobes (12 000 cm<sup>2</sup>/g), stearinsäurebelegtes leafing-Aluminiumpigment verwendet, das vor der Oxidation mit Aceton in einem aufwendigen Verfahren weitgehend entfettet werden muß. Praktisch ist das Verfahren jedoch nicht verwendbar, da unter den beschriebenen Bedingungen lediglich Aluminiumpigmente mit einer matten grauen bis graubraunen Farbe erhalten werden, die zudem so stark agglomeriert sind, daß sie als Effektpigmente nicht einsetzbar sind.

Es wurde nun festgestellt, daß unter speziellen Bedingungen überraschenderweise dennoch eine Einfärbung von Aluminiumpigmenten durch kontrollierte Oxidation in wässrigen alkoholischen Lösungen möglich ist, ohne daß die Pigmentpartikel unter Verlust der Pigmenteigenschaften agglomerieren. Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen daher attraktive Farbtöne mit hohem Metallglanz auf, der vergleichbar oder sogar besser ist als der der Ausgangspigmente. Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen Farbtöne im Bereich von hellgold, nickel, gold, dunkelgold bis bronze und einen hervorragenden Glanz.

Mit zunehmendem Oxidgehalt wird üblicherweise die Oberfläche der Pigmentplättchen rauher, parallel dazu verlieren die Pigmente ihren Metallglanz und die Farbe tendiert zu matten, grauen bis grauschwarzen Tönen. Konventionelle Aluminiumpigmente für dekorative Zwecke weisen daher in der Regel einen Metallgehalt von ca. 95 bis 98 Gew.-% auf. Aluminiumpigmente für technische Einsatzgebiete, beispielsweise für Porenbetonherstellung, Feuerwerkskörper oder Sprengstoffe liegen im Metallgehalt typischerweise zwischen 95 und 85 Gew.-%. Lediglich qualitativ minderwertige Pigmente haben in Ausnahmefällen einen noch niedrigeren Metallgehalt. Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente bei einem Metallgehalt von etwa 20 bis nicht mehr als 90 Gew.-% jedoch einen hervorragenden Metallglanz. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren in einem oxidativen Glanzprozeß gegebenenfalls aus dem Mahlprozeß stammende, im Ausgangsmaterial vorhandene graue Feinstanteile aufgelöst und die Plättchenkanten gerundet werden. Zudem scheiden sich bei dem beanspruchten Verfahren äußerst homogene, gleichmäßig dicke Oxidschichten ab, so daß der Metallglanz erhalten bleibt.

Die Farbe der erfindungsgemäßen Pigmente wird mit zunehmendem Oxidationsgrad intensiver und dunkler. Sie läßt sich durch Variation der Verfahrensparameter, insbesondere von Temperatur, Wasser- und Basenmengen, einstellen. Die jeweils zur Erzielung eines bestimmten Farbtons geeigneten Bedingungen lassen sich leicht mittels orientierender Routineversuche ermitteln.

Im Vergleich mit ihren Ausgangspigmenten weisen die oxidierten Produkte bei der Grenzkornsiebung nach DIN 53196 bzw. ASTM 11 bei Verwendung der gleichen Siebmaschenweiten gleiche oder bis maximal 2% höhere Rückstandswerte auf als die entsprechenden Ausgangsmaterialien. Demgegenüber zeigen die nach der Methode von Virin mit größerem Wasserüberschuß hergestellten agglomerierten oxidierten Produkte Siebrückstände in der Größenordnung von ein bis zwei Zehnerprozenten mehr auf (vgl. Tabellen 1 und 3).

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden plättchenförmige Aluminiumpigmente ohne vorherige Entfettung in einem Gemisch aus einem oder mehreren wassermischbaren Lösungsmitteln, Wasser und gegebenenfalls einer geeigneten Base bei einem pH-Wert von 7 bis 12 oxidiert, wobei der Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch bezogen auf das Gemisch 3 bis 60 Gew.-% beträgt, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%. Die Wassermenge bezogen auf Aluminium beträgt jedoch nur 10 bis 120 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-%. Entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren ist letzterer Wert. Liegt nämlich die Wassermenge bezogen auf Aluminium unterhalb 10 Gew.-%, so findet keine oder nur sehr schwache Oxidation statt. Liegt er über 120 Gew.-%, so erhält man agglomerierte Produkte.

Als Ausgangspigmente können alle für den Bereich dekorativer Beschichtungen und Zubereitungen geeigneten Aluminiumpigmente eingesetzt werden. Bevorzugt werden non-leafing-Pigmente eingesetzt, da sie verglichen mit leafing-Pigmenten gleicher Partikelgrößenverteilung glänzendere, intensiver gefärbte Produkte ergeben. Die Ausgangspigmente sind bevorzugt aus Aluminium einer Mindestreinheit von 99,5 Gew.-% hergestellt. Die Ausgangspigmente können sowohl als Paste als auch als Metallpulver eingesetzt werden, wobei die handelsüblichen Pasten meist 65 Gew.-% Pigmentanteil und 35 Gew.-% Lösungsmittelanteil, meist Kohlenwasserstoffe, enthalten.

Der Farbtone des erfindungsgemäßen oxidierten Aluminiumpigments hängt praktisch nicht von den Legierungsbestandteilen im Ausgangspigment ab, wenn deren Anteil weniger als 5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspigment beträgt. Im wesentlichen erhält man immer die erwähnte Farbskala von hellgold bis bronze.

Aluminiumlegierungspigmente mit Fremdmetallanteilen von mehr als 5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspigment liefern jedoch andere Farbtöne wie z. B. gelb-, grün-, rot- und rotbraunstichige Goldtöne bis hin zu dunkelbraun und schwarz. Als Fremdmetalle geeignet sind z. B. Eisen, Mangan, Kupfer, Vanadium, Chrom, Nickel, Cobalt, Silizium, Magnesium, Zink oder Titan.

Als wassermischbare Lösungsmittel sind besonders Alkohole, Glykole und bei Raumtemperatur flüssige Alkohole wie bevorzugt Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, Methoxypropanol, Aceton oder Butylglykol geeignet. Es kann ein Lösungsmittel allein oder ein Gemisch verwendet werden. Verwendet man technische Lösungsmittel die merkliche Wassermengen enthalten, so sind diese gegebenenfalls bei der Rezepturberechnung für die Oxidation zu berücksichtigen.

Die Ausgangspigmente werden in dem oben definierten Lösungsmittel-Wasser-Gemisch dispergiert. Gegebenenfalls wird der pH mit geeigneten Basen wie aliphatischen oder aromatischen Aminen, Ethanolaminen oder anorganischen Basen, z. B. Triethylamin, n-Butylamin, i-Butylamin, Dimethanolamin, Diethylamin, Ethanol, Pyridin oder Natriumacetat auf pH 7 bis 12 eingestellt, und die Mischung bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches, bevorzugt bei 50 bis 100°C geführt.

Der Reaktionsverlauf läßt sich anhand der Wasserstoffentwicklung verfolgen und nimmt folgenden Verlauf: an eine Induktionsphase ohne oder mit sehr geringer Wasserstoffentwicklung schließt sich eine Phase mit rasch zunehmender, mehr oder weniger stürmischer Wasserstoffentwicklung an. Schließlich folgt mit zunehmender Oxidschichtdicke auf den Pigmenten eine Phase, in der die Wasserstoffentwicklung abnimmt und schließlich zum Stillstand kommt. Die Reaktion wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung durchgeführt.

Die erreichbare Farbskala läßt sich anhand von Farbmessungen mit der unten definierten Prüfmethode 1 an deckend gespritzten Metallic-Zweischicht-Lackapplikationen im genormten CIE-Lab Farbraum (DIN 5033) definieren. Die Messung erfolgt mit einem Goniospektralphotometer, bei einem Meßwinkel von 25°. Die koloristisch interessanten Farbtöne weisen bei C\*-Werten zwischen etwa 2 und 20 L\*- und H\*-Farbkoordinaten auf, die in diesem Bereich mit C\* annähernd entsprechend den Formeln  $L^* = 116 - (1,7 C^*)$  und  $H^* = 113 - (1,9 C^*)$  zusammenhängen. (Vgl. Fig. 1). Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen L\*-Werte im Bereich von etwa 90 bis etwa 115, C\*-Werte im Bereich von etwa 1 bis etwa 15 und H\*-Werte von etwa 85 bis etwa 108 auf, während die nicht oxidierten Ausgangspigmente weit höhere H\*-Werte von über 180 zeigen. (Vgl. Tabelle 3).

In manchen Anwendungsgebieten, beispielsweise Metalllacken für die Automobilindustrie, werden die Aluminumpigmente bei der Verarbeitung hohen Scherkräften ausgesetzt. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der optischen Pigmenteigenschaften durch Nachdispersion von agglomerierten Feinanteilen bis hin zu mechanischen Beschädigungen der Pigmentteilchen. Für besondere mechanische Belastungen wurden daher mechanisch stabilere Spezialpigmente entwickelt. Dabei handelt es sich um sehr dicke Aluminumpigmente ohne Feinanteile. Diese Pigmente sind zwar relativ stabil gegen mechanische Belastungen, weisen aber erhebliche Nachteile wie verstärkte Absetzneigung in flüssigen Medien, geringe Deckfähigkeit und schlechte Pigmentorientierung bei der Applikation auf.

Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen demgegenüber eine hervorragende mechanische Beständigkeit ohne die genannten Nachteile. Diese ist auf den fehlenden agglomerierten Feinanteil und insbesondere darauf zurückzuführen, daß die erfindungsgemäßen Pigmentplättchen aus einem Metallkern bestehen, der beidseitig mit homogenen, gleichmäßig dicken Oxidschichten versteift ist. Voraussetzung für den Versteifungseffekt ist eine gewisse Dicke der Oxidschichten, ausgedrückt durch den Metallgehalt der Pigmente von nicht mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 85 Gew.-%.

Eine geeignete Prüfmethode für die mechanische Beständigkeit von Pigmenten in einer Beschichtungszusammensetzung ist der "Waring-Blender-Test" mit einem Mischgerät der Fa. Waring (New Hartford, USA). Dabei wird die pigmentierte Zusammensetzung im Waring-Blender mechanisch sehr hoch belastet und anschließend anhand einer Applikation visuell oder farbmetrisch mit unbelastetem Material verglichen (s. u. Prüfmethode 2). Bei der farbmetrischen Beurteilung wird die maximale Abweichung DE mit einem Goniospektralphotometer bestimmt. Während konventionelle Aluminumpigmente im Meßwinkelbereich von 20 bis 1100 DE-Werte von über  $\pm 10$  aufweisen, liegen die DE-Werte für handelsübliche ringleitungsstabile Spezialpigmente bei  $\pm 2$  bis  $\pm 5$ . Die erfindungsgemäßen Pigmente liegen im Fall mäßig oxidierter Produkte entsprechend Metallgehalten von etwa 65 bis 85 Gew.-% im Bereich von  $\pm 5$  DE-Einheiten. Stärker oxidierte erfindungsgemäße Pigmente entsprechend Metallgehalten von unter 65 Gew.-% erreichen DE-Werte von unter  $\pm 0,5$ .

Trotz ihrer relativ dicken Oxidschichten ist die chemische Stabilität der erfindungsgemäßen Pigmente, insbesondere gegenüber Wasser in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen, oft nicht ausreichend. Die üblichen bekannten Verfahren für die chemische Stabilisierung konventioneller Aluminumpigmente (vgl. R. Besold, W. Reißer, E. Roth, Farbe + Lack 1991, 97, 311) sind jedoch ohne weiteres anwendbar, so z. B. Inhibierung mit anorganischen Korrosionsinhibitoren oder Einkapselung mit anorganischen oder organischen Schutzschichten, wobei Pigmente mit ausgezeichneter chemischer Stabilität erhalten werden.

Die Pigmente sind hervorragend als Effektpigmente in allen ihren Anwendungsbereichen einsetzbar.

Besonders vorteilhaft ist ihre Verwendung als Basismaterial für eine zusätzliche Einfärbung mit anorganischen oder organischen Farbpigmenten, beispielsweise gemäß PCT/US90/05236 oder US-5,037,475 und insbesondere gemäß DE 195 01 307.7. Durch Überlagerung der Farbe der oxidierten Aluminumpigmente mit der Farbe der zusätzlich auf die Pigmentoberflächen aufgetragenen Pigmente erhält man Pigmente mit neuen Farbeffekten und einer Farbintensität, die durch Einfärbung von konventionellen Aluminumpigmenten mit Farbpigmenten nicht erhältlich ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht.

## PRÜFMETHODEN

## Prüfmethode 1

## Farbmetrische Prüfung

5

Die farbmetrische Prüfung wurde bei einem Meßwinkel von 25° mit dem Goniospektralphotometer Multiflash M 45 der Fa. Optronik GmbH, Berlin an den folgenden jeweils deckend gespritzten Zweischicht-Metalllackierungen durchgeführt.

## a) Basislack

10

Hitzehärtbares, ölfreies Polyesterharz (Alftalat AN 950; 79%-ig in Xylol, Hoechst)	70 g	
Celluloseacetobutyrat-Lösung 381-1-10; (18%-ig in Butanol, Krahn)	251 g	15
Butylurethan-Formaldehydharz (Uresin B, Hoechst)	11,5 g	
Nichtplastifiziertes hochreaktives Melamin-Formaldehyd-Harz (Maprenal MF 590/55% Lff.; Hoechst)	21,5 g	
Hochdisperses, amorphes Siliciumdioxid (Aerosil 200, Degussa)	4,0 g	
Butylglykol	23 g	20
Butylacetat/Xylol 1 : 1	27 g	

16,2 g der zu testenden Aluminiumpulver werden mit 54 g Xylol angeteigt und mit dem Basislack dispergiert. Der so erhaltene Prüflack wird mit Xylol/Butylacetat/Butylglykol 1 : 2 : 7 auf die Verarbeitungsviskosität von 15 s (Auslaufbecher nach DIN 4 mm) eingestellt. Man läßt 15 Minuten bei Raumtemperatur ablüften und appliziert anschließend den Klarlack.

## b) Klarlack

30

Standocryl 2K-Klarlack (Mischung synthetischer Kunstharze, Herberts)	40 g
2K Härter kurz (Mischung synthetischer Kunstharze, Herberts)	20 g
2K Verdünnung lang 11012 (Mischung von n-Butylacetat, 2-Methoxy-1-methylethylacetat, 2-Methoxypropylacetat, Herberts)	10 g

35

Die Viskosität wird auf 20 s/DIN 4 mm bei 20 °C eingestellt. Man läßt 15 Minuten bei Raumtemperatur ablüften und brennt anschließend bei 130°C ein. Trockenfilm-Schichtdicken: Basislack ca. 18 µm, Klarlack ca. 40 µm.

40

## Prüfmethode 2

## Mechanische Stabilität

400 g des unter "Farbmetrische Prüfung" beschriebenen aluminiumpigmentierten Basislacks werden in den Waring-Blender (Fa. Waring, New Hartford, USA) eingefüllt und unter Wasserkühlung während 8 Minuten auf Stufe "high" belastet und anschließend farbmetrisch wie unter Prüfmethode 1 beschrieben anhand von deckend gespritzten Zweischicht-Metalllackierungen mit entsprechendem unbelastetem Material verglichen.

50

## Prüfmethode 3

## Gehalt an metallischem Aluminium in Aluminiumpigmenten

Eine Probe des Aluminiumpigments wird in 15%-iger wässriger Natronlauge gelöst. Der entstehende Wasserstoff wird in einer Gasbürette aufgefangen und dient zur gasvolumetrischen Berechnung des Metallgehalts.

55

## Prüfmethode 4

## Metalleffekt (MED und Abbildeschärfe (DOI))

60

Diese Werte werden an den unter Prüfmethode 1 beschriebenen deckend gespritzten Zweischicht-Metalllackierungen bestimmt. Der Metalleffekt ME wird mit dem Zeiss Goniophotometer GP 3 (Beleuchtungswinkel 45°, Meßwinkel 45° bzw. 7° Differenz zum Glanz) gemessen, wobei ME = Remission bei 7°/Remission bei 45° · 100. Die Abbildeschärfe (DOI) wird mit dem Dorigon D 47 R 6 F der Fa. Hunter gemessen.

65

## BEISPIELE

## Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 werden jeweils 5 g leafing Aluminiumpulver (Oberfläche 12 000 cm<sup>2</sup>/g, Siebrückstand > 71 µm 12%, 3,2% Stearinsäure) zunächst mit Aceton bis auf einen Restgehalt von 0,8% entfettet und anschließend mit 100 g Wasser/Ethanol-Mischungen (Wassergehalte s. Tabelle 1) unter Rückfluß bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitzt. Die Produkte werden über einen Büchnertrichter abgesaugt und jeweils bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Bei den Vergleichsbeispielen 3 und 4 werden auf die gleiche Weise jeweils 20 g eines non-leafing Aluminiumpigments (Stapa Metallux 8154, Siebrückstand > 25 µm < 0,1%, Eckart-Werke) ohne vorherige Entfettung in siedenden Ethanol-Wasser-Mischungen oxidiert (Wassergehalte s. Tabelle 1), abgesaugt und bei 90°C im Vakuum getrocknet.

In allen Fällen werden matte, stark agglomerierte Produkte mit grauer Farbe erhalten. Die weiteren Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Beispiele 1 bis 3

50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 8154 (Eckart-Werke) werden in einem Lösungsmittel (Art und Einwaage s. Tabelle 2) dispergiert. Anschließend wird Wasser und gegebenenfalls eine Base (Art und Einwaagen s. Tabelle 2) zugegeben und auf den Siedepunkt der Mischung erhitzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, rührt noch weitere 17 Stunden, trennt das Produkt durch Filtration ab und trocknet bei 90°C im Vakuum. Die Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 3 dargestellt.

#### Beispiele 4 bis 6

50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 2154 (Siebrückstand > 25 µm < 0,5%, Eckart-Werke) werden entsprechend dem Verfahren aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

#### Beispiele 7 und 8

50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 212 (Siebrückstand > 63 µm < 0,2%, Eckart-Werke) werden entsprechend dem Verfahren aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

#### Beispiel 9

50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 2196 (Siebrückstand > 25 µm < 0,05%, Eckart-Werke) werden entsprechend dem Verfahren aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

#### Beispiel 10

50 g des in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 beschriebenen leafing-Aluminiumpigments werden entsprechend dem Verfahren aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

#### Beispiele 11 bis 13

10 g eines Aluminiumlegierungspigments (Art der Legierung s. Tabelle 4) werden in 30 ml Isopropanol dispergiert. Man gibt 4 g Wasser und 0,12 g Ethylendiamin zu und rührt anschließend während 6 Stunden bei 80°C. Nach weiteren 17 Stunden Rühren bei Raumtemperatur trennt man das Produkt durch Filtration ab und trocknet bei 90°C im Vakuum. Die Farben der oxidierten Produkte sind in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 1:**      **Oxidation von Aluminiumpigmenten, Vergleichsbeispiele 1 – 4**

Vergleichs- beispiele	Wasser [g]	Wasser [g]/ Aluminium [g] [%]	Siebrückstand >25µm [%]	Siebrückstand >71µm [%]	Metallgehalt [%]	Farbe visuell	Bemerkungen
1	35	700	---	70	51	grau	stark agglomeriert
2	20	400	---	45	64	graubraun	stark agglomeriert
3	35	700	>99	---	17	grau	stark agglomeriert
4	20	400	>99	---	36	graubraun	stark agglomeriert

**Tabelle 2:** Oxidation von Aluminiumpigmenten, Beispiele 1 – 10

Beispiele	Lösungsmittel	Wasser	Wasser [g]/ Aluminium [g]	Wasser [g]/ Lösung [g]	Base
		[g]	[%]	[%]	[g]
1	2-Propanol	23	46	16	Ethylendiamin 0,6
2	2-Propanol	11	22	9	Ethylendiamin 0,6
3	Ethanol	20	40	9	-----
4	Methoxypropanol	26	52	18	Ethylendiamin 0,6
5	2-Propanol	23	46	16	Butylamin 1,4
6	Aceton	20	40	14	Ethylendiamin 0,6
7	2-Propanol	20	40	14	Ethylendiamin 1,2
8	2-Propanol	8	16	13	Ethylendiamin 1,2
9	2-Propanol	40	80	14	Ethylendiamin 0,6
10	2-Propanol	20	40	14	Ethylendiamin 0,6



**Tabelle 3:**                      **Produkteigenschaften: Beispiele 1 – 10**

Beisplatte	metall.- Aluminium [%]	Siebrückstand			mechanische Stabilität Waring Blender Test [dE°]			Farbe visuell	Farbmessung 25° Lichtart D65/10			DOI- Wert	ME- Wert
		>25µm [%]	>63µm [%]	>71µm [%]	25°	45°	70°		L*	C*	H*		
Ausgangs- material	97	0,1	---	---	5,4	8,7	9,1	silber	106,6	1,3	225,0		
1	66	0,8	---	---	0,4	0,3	0,4	bronze	96,2	11,3	90,7	71	280
2	74	0,6	---	---	1,1	0,7	1,1	nickel	105,2	4,7	104,0	70	357
3	68	1,5	---	---	0,2	0,2	0,1	hellgold	106,3	6,7	103,8	56	278
Ausgangs- material	98	0,5	---	---								60	289
4	55	1,1	---	---	9,8	7,0	10,3	silber	107,3	1,2	219,9	72	430
5	57	0,3	---	---	0,3	0,3	0,2	bronze	98,9	8,8	95,8	75	587
6	62	1,0	---	---	1,4	1,7	0,6	bronze	93,7	11,4	89,4	68	500
					0,4	0,8	0,4	dunkelgold	90,3	13,9	85,7	66	520
Ausgangs- material	99	---	0,2	---									
7	80	---	1,1	---	11,1	16,7	21,9	silber	110,2	0,8	185,4	44	810
8	89	---	1,0	---	3,3	1,6	1,0	dunkelgold	91,6	14,6	86,7	40	930
					2,0	8,3	6,4	nickel	113,1	2,4	107,3	40	1320
Ausgangs- material	96	0,5	---	---									
9	27	0,5	---	---	2,3	1,0	2,2	silber	105,9	1,7	232,4	89	175
					0,1	0,1	0	nickel	106,1	4,9	104,0	66	100
Ausgangs- material	98	---	---	12									
10	70	---	---	12	15,2	9,0	15,8	silber	107,7	1,1	211,5	40	350
					1,6	2,7	3,2	bronze	98,9	8,8	95,8	40	557

Tabelle 4

## Oxidation von Aluminiumlegierungspigmenten

Beispiel	Legierung	Farbe nach Oxidation
11	Al/5Y	gold
12	Al/20Ni/12,5 Si/9,5 Cu/ 0,6 Fe/0,75 Mn	schwarz
13	Al/2Si/2,2 Fe/0,6 Cu/ 1,2 Mn/3 Mg/0,5 Cr/Zn/0,3 Ti	braun-gold mit rosa Schimmer

## Patentansprüche

1. Oxidierte Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Pigmente mit einem Gehalt an metallischem Aluminium von nicht mehr als 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente farbig, plättchenförmig, glänzend und nicht agglomeriert sind.
2. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Glanz ausgedrückt als ME-Wert einer deckend gespritzten Metallic-Zweischicht-Lackierung entsprechend Prüfmethode 1, gemessen mit einem Goniospektralphotometer nach Prüfmethode 4, mindestens 100 beträgt, bevorzugt mindestens 300.
3. Pigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente eine Farbe im Bereich von nickel, hellgold, gold, dunkelgold bis bronze aufweisen.
4. Pigmente nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Ausgangspigmenten aus Aluminium einer Mindesteinheit von 99,5 Gew.-% hergestellt sind.
5. Pigmente nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Aluminiumlegierung bestehen, die mehr als 5 Gew.-% — bezogen auf den Metallgehalt der Pigmente — eines oder mehrerer von Aluminium verschiedener Metalle, vorzugsweise Eisen, Mangan, Kupfer, Vanadium, Chrom, Nickel, Cobalt, Silizium, Magnesium, Zink oder Titan, enthält.
6. Pigmente nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich auf übliche Art chemisch stabilisiert sind, bevorzugt durch Einkapselung mit Schutzschichten oder durch Inhibierung mit Korrosionsinhibitoren.
7. Verfahren zur Herstellung oxidierten Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche durch Oxidation plättchenförmiger Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Pigmente bei pH 7 bis 12 in einem Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren wassermischbaren Lösungsmitteln, wobei der Wasseranteil des Gemisches 3 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gemisch beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Wassermenge des Gemisches bezogen auf das Metall 10 bis 120 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Lösungsmittel aus der Alkohole, Glykole und bei Raumtemperatur flüssige Ketone, bevorzugt aus der Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, Methoxypropanol, Aceton oder Butylglykol umfassenden Gruppe ausgewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Gemisches aus Wasser und Lösungsmittel liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der pH mit einer Base, bevorzugt ausgewählt aus der Triethylamin, n-Butylamin, Dimethylethanolamin, Diethylamin, Pyridin und Natriumacetat umfassenden Gruppe eingestellt wird.
11. Verwendung der Pigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Effektpigmente.
12. Verwendung der Pigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Basispigmente für die Beschichtung mit farbpigmenthaltigen Metalloxidschichten.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

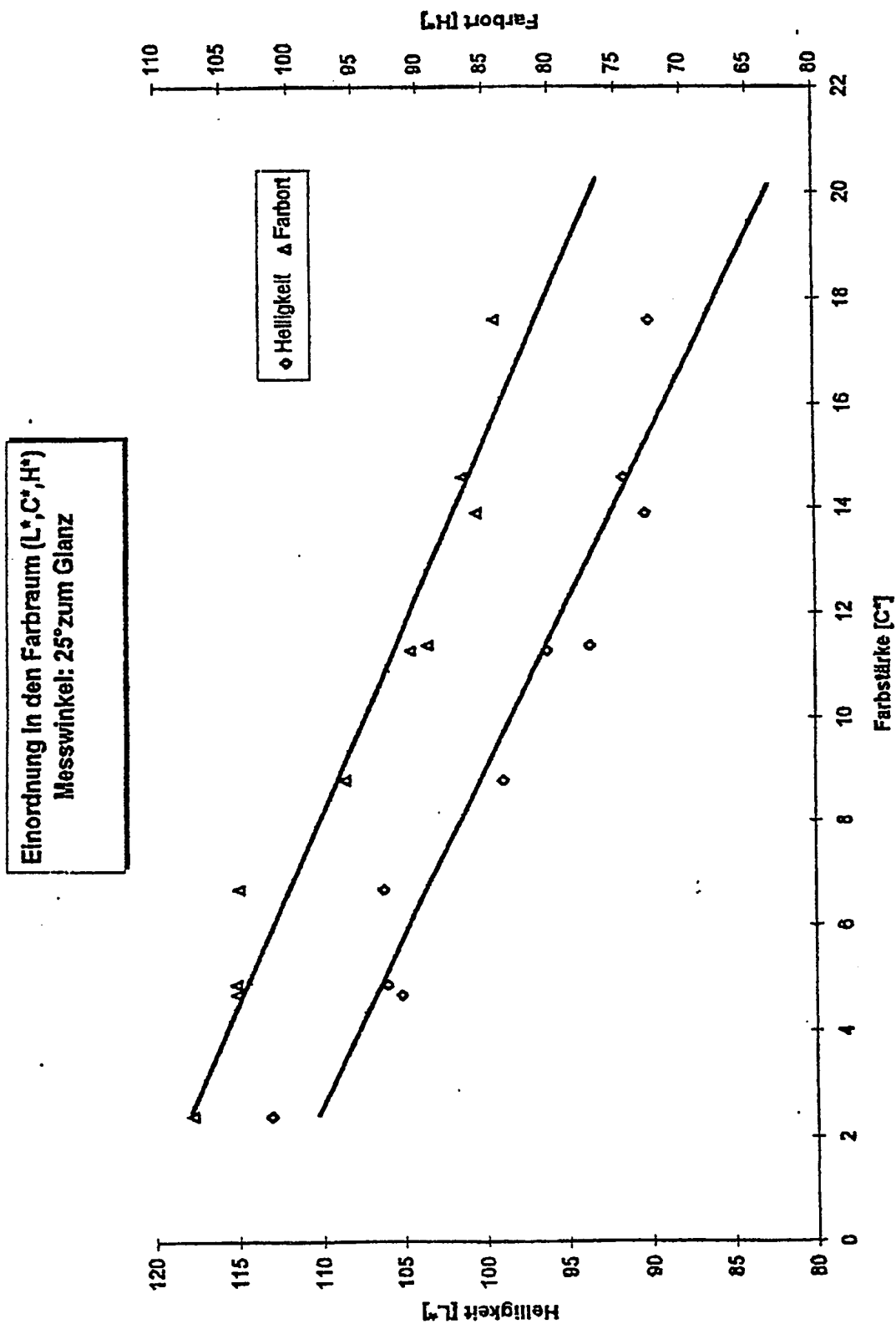


Fig. 1